

#2
12-8-00 RP

108/25/00
09/648248
JC862 U.S. PTO

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Art Unit : 36th Floor
Examiner : 1600 Market Street
Serial No. : Philadelphia, PA 19103
Filed : Herewith
Inventors : Masashi Kato
: Yasuharu Kato
: Koichi Okada
Title : METHOD FOR PRODUCING
: AROMATIC COMPOUND ISOMERS

Docket: 1382-00

Dated: August 25, 2000

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Sir:

We submit herewith the certified copy of Japanese Patent Application No. 11-240393, filed August 26, 1999, the priority of which is hereby claimed.

Respectfully submitted,



T. Daniel Christenbury
Reg. No. 31,750
Attorney for Applicants

TDC:rb
(215) 563-1810

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

jc862 U.S. PTO
09/648248
08/25/00


別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 8月26日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第240393号

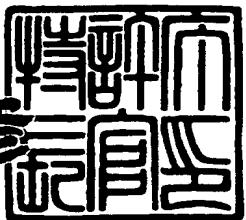
出願人
Applicant(s):

東レ株式会社

2000年 3月31日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3021415

【書類名】 特許願
【整理番号】 50A10090-A
【提出日】 平成11年 8月26日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07C 25/02
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名
古屋事業場内
【氏名】 加藤 昌史
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名
古屋事業場内
【氏名】 加藤 康治
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名
古屋事業場内
【氏名】 岡田 好一
【特許出願人】
【識別番号】 000003159
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
【氏名又は名称】 東レ株式会社
【代表者】 平井 克彦
【電話番号】 03-3245-5648
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 005186
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1

特平11-240393

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 芳香族化合物異性体の製造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゼオライトを含む吸着剤と、脱着剤を用いて芳香族化合物異性体を吸着分離する際に、不純物を低減させた脱着剤を使用することを特徴とする次の一般式（I）

【化1】



（式中、R1およびR2は各々ハロゲン原子、アルキル基のいずれかを示し、X1およびX2は各々ハロゲン原子、水素原子、アルキル基のいずれかを示す。）で表される芳香族化合物異性体の製造法。

【請求項2】 一般式（I）において、アルキル基がメチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基のいずれかである請求項1記載の芳香族化合物異性体の製造法。

【請求項3】 脱着剤に含まれる不純物を蒸留、放散、および固体吸着剤による吸着のいずれかにより低減させてから使用することを特徴とする請求項1または2記載の芳香族化合物異性体の製造法。

【請求項4】 脱着剤に含まれる不純物を、脱着剤の一部を廃棄し、不純物を含まない脱着剤を補充することにより低減させることを特徴とする請求項1または2記載の芳香族化合物異性体の製造法。

【請求項5】 吸着分離工程に供給する脱着剤の全量または一部を、不純物を低減させる工程に連続的または断続的に供給して不純物を低減させてから、吸着分離工程に供給することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載の芳香族化合物異性体の製造法。

【請求項6】 芳香族化合物が少なくとも1つのハロゲン元素で核置換された芳香族化合物である請求項1～5のいずれか1項記載の芳香族化合物異性体の製造法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は芳香族化合物異性体の製造法に関する。更に詳しくは、ゼオライトを含む吸着剤と、脱着剤を用いて目的とする芳香族化合物異性体を吸着分離により製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

芳香族化合物は合成原料、医薬・農薬の中間体として有用な化合物であり、特定の異性体を得るために、ゼオライトを含む吸着剤と接触させて吸着分離する方法が知られている。

【0003】

例えば特公平1-45457号公報には2,6-ジクロロトルエンを吸着分離する際にフォージャサイト型ゼオライトを吸着剤として用いる方法、特開平4-30025号公報にはm-ジクロロベンゼンを吸着分離する際にカリウムイオンおよび鉛イオンを必須成分として含むフォージャサイト型ゼオライトを吸着剤として用いる方法、特公平4-46933号公報にはハロゲン化ベンゼン誘導体を異性化する際に生じるHC1を蒸留等により除去し、ゼオライト吸着分離剤により特定の異性体を分離するプロセスなどがしられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

ゼオライトを含む吸着剤を用いて芳香族化合物異性体を吸着分離する際、一般的には吸着剤の性能は経時に低下するため、適切な時点で新品との交換または燃焼等による再生処理を行う必要がある。従って吸着剤の寿命または再生周期を長くすることは工業的に非常に有利である。

【0005】

従来の技術に記載したゼオライト吸着剤を用いて芳香族化合物異性体の吸着分離を行う際、異性化反応により副生するHC1を予め除去する方法は吸着剤の劣

化を抑制するための手段であるが、工業的に望まれる寿命または再生周期を達成するためには不十分である。

【0006】

【課題を解決するための手段】

吸着分離において、一般的に脱着剤は循環再使用される。本発明者らは、芳香族化合物異性体の吸着分離方法について検討した結果、分離しようとする芳香族化合物異性体に微量に含まれる不純物や、芳香族化合物異性体および／または脱着剤の分解や反応により生成する不純物などが循環再使用する脱着剤に蓄積し、吸着剤の性能を低下させるものと推定された。即ち脱着剤中に含まれる不純物を低減させることでゼオライトを含む吸着剤の劣化を抑制し寿命を長くすることができ、効率よく芳香族化合物を製造できることを見出した。

【0007】

すなわち、本発明は、

「ゼオライトを含む吸着剤と脱着剤を用いて芳香族化合物異性体を吸着分離する際に、不純物を低減させた脱着剤を使用することを特徴とする次の一般式（I）

【0008】

【化2】



【0009】

（式中、R1およびR2は各々ハロゲン原子、アルキル基のいずれかを示し、X1およびX2は各々ハロゲン原子、水素原子、アルキル基のいずれかを示す。）で表される芳香族化合物異性体の製造法。」である。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明で製造する化合物はゼオライトを含む吸着剤を用いた吸着分離によって

製造されるものであり、下記の一般式（I）

【0011】

【化3】



【0012】

（式中、R1およびR2は各々ハロゲン原子、アルキル基のいずれかを示し、X1およびX2は各々ハロゲン原子、水素原子、アルキル基のいずれかを示す。）で表される芳香族化合物異性体であり、少なくとも1つのハロゲン元素で核置換された芳香族化合物異性体が好ましく、ハロゲン元素としては、塩素または臭素が特に好ましい。さらに好ましくは、塩素で核置換された芳香族化合物異性体である。

【0013】

一般式（I）で表される芳香族化合物異性体の具体例としては、例えばキシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、エチルトルエン、ジエチルベンゼン、トリエチルベンゼン、クロロトルエン、ジクロロトルエン、トリクロロトルエン、クロロエチルベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、テトラクロロベンゼン、プロムトルエン、プロムエチルベンゼン、ジプロムベンゼン、ジプロムトルエン、クロロプロムベンゼン、ジプロムクロロベンゼン、ジクロロプロムベンゼン等が挙げられる。中でもクロロトルエン、ジクロロトルエン、クロロエチルベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等の製造に適している。

【0014】

本発明におけるゼオライトを含む吸着剤としては、特に限定されないが、例えばキシレンの吸着分離にはフォージャサイト型ゼオライト等が好ましく、塩素化芳香族の吸着分離にはフォージャサイト型ゼオライトやペンタシル型ゼオライト等が好ましい。これらのゼオライトを含む吸着剤は、吸着選択性を調整するため

にアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等でイオン交換処理する場合もある。また工業的な取り扱いを容易にするためにアルミナ、ベントナイト等のバインダーとともに成形されたものが好ましく使用される。

【0015】

本発明における脱着剤としては、特に限定されないが、例えばトルエン、キシリレン、ナフタレン、クロロベンゼン、ジクロロトルエンなどの芳香族化合物が使用できる。

【0016】

本発明では脱着剤に含まれる吸着剤劣化の原因となる不純物を低減させることが重要である。再使用する際の不純物の量は少ないほど好ましく、1000重量ppm以下、さらに好ましくは100重量ppm以下である。不純物を低減させることで脱着剤の劣化を抑制することが出来、効率よく吸着分離を行うことが出来る。

【0017】

脱着剤に含まれる不純物の測定方法は、不純物の種類により異なるが、ガスクロマトグラフィー、カールフィッシャー水分計、ベックマン溶存酸素計や、加熱時の着色度比較などで測定できる。

【0018】

脱着剤に含まれる不純物を低減させる方法としては、蒸留、放散、固体吸着剤による吸着、脱着剤の一部を廃棄し不純物を含まない脱着剤を補充する等の処理方法が挙げられる。

【0019】

本発明において、蒸留処理とは不純物を含有する脱着剤を蒸留し沸点の低い不純物および/または沸点の高い不純物を脱着剤から除去する方法をいう。蒸留の方法は常法によって実施される。蒸留塔は棚段塔または充填塔等いずれでもよく、操作条件は特に限定されない。

【0020】

放散処理とは、例えば貯そう中の脱着剤にN₂を直接吹き込みバーリングする方法や、棚段塔または充填塔等にてN₂と向流接触させる方法等が挙げられる。

操作条件は特に限定されない。

【0021】

固体吸着剤による吸着処理とは、例えば不純物を含有する脱着剤を固体吸着剤と接触させ、不純物を選択的に固体吸着剤に吸着させて不純物を低減させる方法をいう。接触させる方法は固定床、流動床などいずれでもよい。固体吸着剤としては活性炭やゼオライト等が用いられる。

【0022】

吸着分離において脱着剤に蓄積する不純物のうち、例えば水分、塩酸、フェノール類などの極性が強い物質は吸着剤表面に強く吸着し、吸着分離性能を低下させる。また芳香族化合物の二量体などは、吸着剤中で反応してカーボン化し、吸着分離性能を低下させる場合がある。従ってこれらの不純物を低減することにより吸着剤の劣化を抑制し、再生周期を延長できると考えられる。したがって、本発明で除去する不純物としては、水分、塩酸、フェノール類、芳香族化合物の二量体などを除去するのが好ましい。

【0023】

本発明において不純物を低減させる工程に供給する脱着剤は、吸着分離工程で循環再使用する脱着剤の全量または一部のいずれでもよく、不純物を低減させる工程への供給の方法は連続的または断続的のいずれでもよい。

【0024】

また本発明における吸着分離は従来知られた方法で実施できる。吸着分離の形式は、固定床、移動床、流動床いずれの形式でも可能であり、また流通式、回分式のいずれも可能である。また吸着分離は気相、液相のいずれにおいても可能である。一般によく知られたプロセスとしては擬似移動床方式がある。

【0025】

【実施例】

以下に、本発明を実施例を持って具体的に説明する。

実施例1

m-ジクロロベンゼン（以下m-DCBと略す）分離用ゼオライト吸着剤を、特開平4-30025号公報の実施例1～4に記載の方法により調整した。この

吸着剤はカチオンとしてカリウムイオンおよび鉛イオンを含むY型ゼオライトである。この吸着剤を500℃で2時間焼成した後、特開平4-30025号公報の実施例5に記載の擬似移動床装置により吸着分離を行った。装置の概要を図1に、吸着分離条件を表1に示す。本装置では、3,4-ジクロロトルエン（以下3,4-DCTと略す）を脱着剤としてDCB異性体混合物を分離する。目的成分であるm-DCBを脱着剤と共にラフィネート流れとして取り出し、回収しきれないと一部のm-DCBとo-DCBおよびp-DCBを脱着剤と共にエクストラクト流れとして取り出す。ラフィネートおよびエクストラクトはその後、それぞれ蒸留装置1および2で脱着剤を回収し、吸着室12から回収する脱着剤とともに、循環再使用する。3,4-DCTは加熱によりビフェニルメタン系などの高沸物が微量生成するため、通常は循環再使用する脱着剤中に蓄積し、吸着剤の性能を低下させる。

【0026】

吸着性能を示す指標として、製品純度99.5%を得るときの下式で示す吸着回収率を用い、その経時変化をスタート時の吸着回収率を基準にして示した。

【0027】

【数1】

$$\text{吸着回収率} = \frac{\text{製品として回収するm-DCBの量 [cc/Hr]}}{\text{吸着分離するDCB異性体混合物のうちm-DCBの量 [cc/Hr]}}$$

【0028】

本実施例では、脱着剤の一部を連続的に抜き出して蒸留装置3および4で不純物を除去した後に再使用したところ、図2に示す通り吸着性能の低下は見られなかった。

【0029】

【表1】

表1

項目	条件
吸着室容量	16 mL × 12 室
脱着剤供給量	364 mL/Hr
D C B 異性体混合物供給量	16 mL/Hr
エクストラクト流量	71 mL/Hr
ラフィネート流量	37 mL/Hr
吸着温度	130°C
擬似移動床の切り替え時間	約150秒
蒸留して再使用する脱着剤の流量	12 mL/Hr

【0030】

比較例1

実施例1において、脱着剤の一部を連続的に抜き出して蒸留により不純物を除去した後に再使用することを実施しなかった以外は、実施例1と同様にして吸着分離を行った。この時、吸着回収率は図2に示す通り大きく低下した。

【0031】

比較例2

最初は比較例1と同様にして吸着分離を行い、途中より実施例1と同様にして吸着分離を行った。この時、吸着回収率は図2に示す通り途中までは大きく低下したが、不純物除去を開始してからは低下が止まった。

【0032】

【発明の効果】

本発明によればゼオライトを含む吸着剤と脱着剤を用いて目的とする芳香族化合物異性体を吸着分離により製造する際、吸着剤の劣化を飛躍的に抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

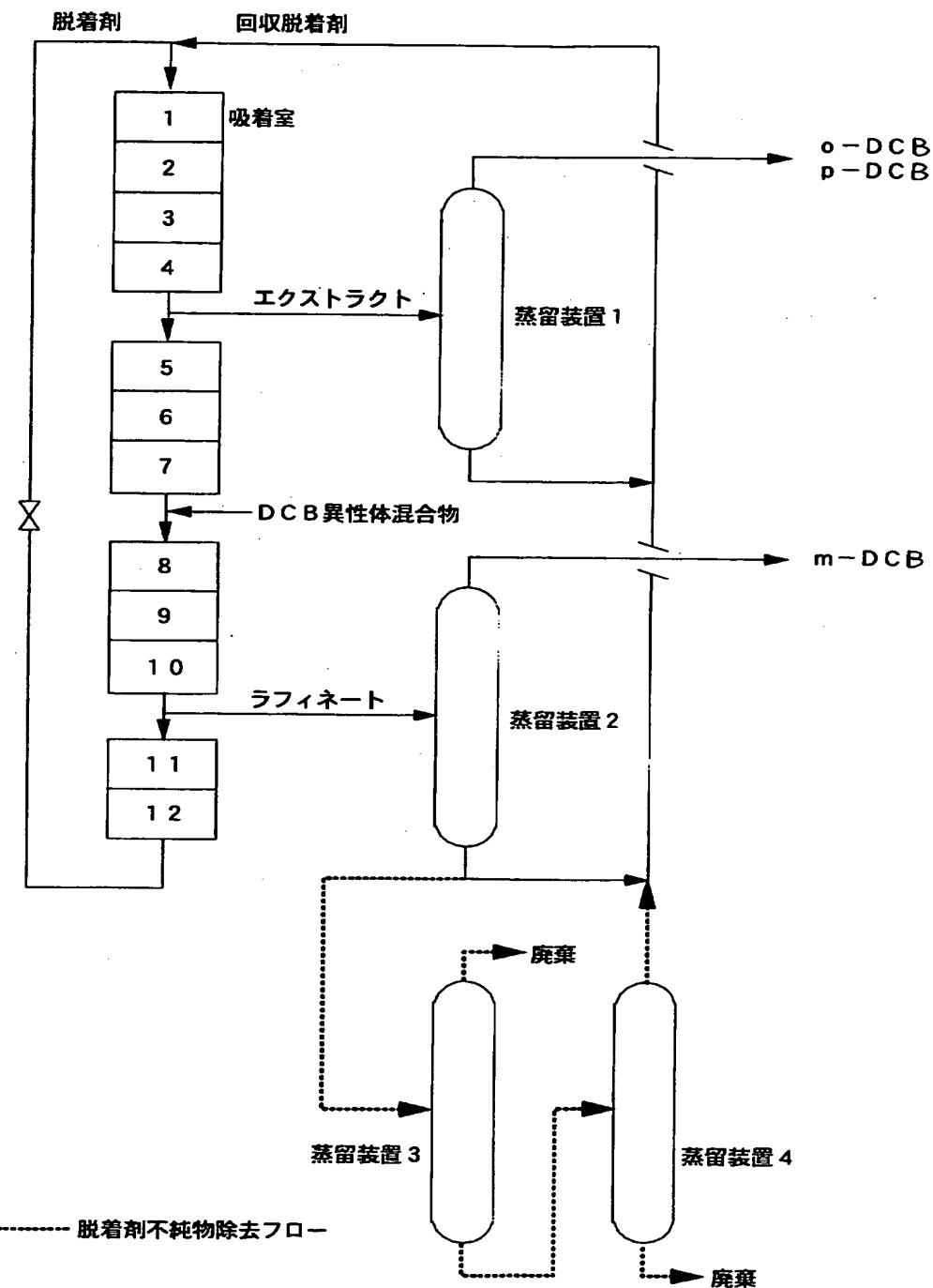
【図1】擬似移動床装置を用いた本発明の脱着剤除去フローを示す図である。

【図2】実施例1、比較例1および比較例2における吸着回収率の経時変化を示す図である。

【書類名】図面

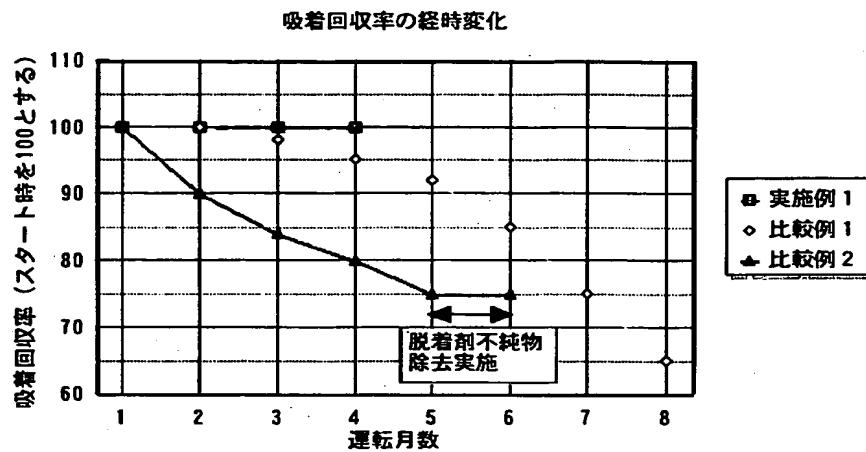
【図1】

図1



【図2】

図2



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 ゼオライトを含む芳香族化合物の吸着剤と脱着剤を用いて目的とする異性体を吸着分離により製造する際、吸着剤の劣化を抑制する方法を提供する。

【解決手段】 脱着剤に蓄積する不純物を極力低減することにより劣化を飛躍的に抑制できる。

【選択図】なし

出願人履歴情報

識別番号 [000003159]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

氏 名 東レ株式会社